

TITLE: Multilayer coating system containing a filler coating cured by high energy radiation

INVENTOR: LENHARD, W; LOEFFLER, H ; MAAG, K

PRIORITY-DATA: 1997DE-1057082 (December 20, 1997), 1997DE-1051478 (November 20, 1997)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
US 6531188 B1	March 11, 2003		000	C08F002/46
WO 9926733 A1	June 3, 1999	G	023	B05D007/00
DE 19751478 A1	June 24, 1999		000	B05D007/16
<u>DE 19757082 A1</u>	June 24, 1999		000	B05D007/14
EP 1032474 A1	September 6, 2000	G	000	B05D007/00
EP 1032474 B1	October 17, 2001	G	000	B05D007/00
DE 59801811 G	November 22, 2001		000	B05D007/00
JP 2001523573 W	November 27, 2001		023	B05D007/14
ES 2167953 T3	May 16, 2002		000	B05D007/00

INT-CL (IPC): B05 D 1/36; B05 D 3/06; B05 D 5/00; B05 D 7/00; B05 D 7/14; B05 D 7/16; C08 F 2/46; C09 D 163/10; C09 D 167/07; C09 D 175/16

ABSTRACTED-PUB-NO: EP 1032474B

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - Production of multilayer coating comprises application of a filler coating onto a substrate, optionally pre-coated with a primer and/or other coating agent followed by a top coating of a color and/or effect causing base paint layer and a transparent clear lacquer or a top coating of a pigmented single lacquer top coat.

DETAILED DESCRIPTION - Production of multilayer coating comprises application of a filler coating onto a substrate, optionally pre-coated with a primer and/or other coating agent followed by a top coating of a color and/or effect causing base paint layer and a transparent clear lacquer or a top coating of a pigmented single lacquer top coat. The filler coating either (a) solely contains a binding agent curable by radical and/or cationic polymerisation or (b) contains a radical and/or cationic polymerizable binding agent together with a chemically crosslinkable binding agent, cured by means of high energy radiation.

USE - The process is useful for the repair painting of substrates, preferably motor vehicle bodies or parts (claimed).

ADVANTAGE - The multilayer coating is rapidly cured to yield a hard, scratch resistant coating with very good resistance to chemicals and water. The individual paint layers have good adhesion to underlying and/or overlying paint layers.

ABSTRACTED-PUB-NO:

WO 9926733A EQUIVALENT-ABSTRACTS:

NOVELTY - Production of multilayer coating comprises application of a filler coating onto a substrate, optionally pre-coated with a primer and/or other coating agent followed by a top coating of a color and/or effect causing base paint layer and a transparent clear lacquer or a top coating of a pigmented single lacquer top coat.

DETAILED DESCRIPTION - Production of multilayer coating comprises application of a filler coating onto a substrate, optionally pre-coated with a primer and/or other coating agent followed by a top coating of a color and/or effect causing base paint layer and a transparent clear lacquer or a top coating of a pigmented single lacquer top coat. The filler coating either (a) solely contains a binding agent curable by

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : B05D 7/00, 3/06, 5/00	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/26733 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 3. Juni 1999 (03.06.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/07082 (22) Internationales Anmeldedatum: 5. November 1998 (05.11.98) (30) Prioritätsdaten: 197 51 478.2 20. November 1997 (20.11.97) DE 197 57 082.8 20. Dezember 1997 (20.12.97) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HERBERTS GESELLSCHAFT MIT BESCHRÄNKTER HAF- TUNG [DE/DE]; Christbusch 25, D-42285 Wuppertal (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MAAG, Karin [DE/DE]; Am Heidwinkel 7c, D-45721 Haltern (DE). LÖFFLER, Helmut [DE/DE]; Gottfried-Keller-Strasse 2-4, D-50321 Brühl (DE). LENHARD, Werner [DE/DE]; Kohlstrasse 176b, D-42109 Wuppertal (DE). (74) Anwalt: TÜRK GILLE HRABAL; Brucknerstrasse 20, D-40593 Düsseldorf (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: BR, CA, JP, MX, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen</i> <i>Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen</i> <i>eintreffen.</i>	
(54) Title: METHOD FOR MULTI-LAYERED COATING OF SUBSTRATES (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR MEHRSCICHTIGEN LACKIERUNG VON SUBSTRATEN (57) Abstract <p>The invention relates to a multi-layered coating method, whereby a filler coating agent is applied to a substrate which has been optionally pre-coated with a ground coating agent and/or other coating agents, whereupon a top coating consisting of a colour and/or effect giving base varnish coating and a transparent varnish coating or a top coating consisting of a pigmented one-coat finishing coating is/are subsequently applied. According to the inventive method, the filler coating agent used contains either exclusively binding agents which can be hardened by means of radical and/or cationic polymerisation, whereby said binding agents can be hardened by means of high-power radiation, or contains binding agents that can be hardened by radical and/or cationic polymerisation, whereby said binding agents can be hardened by means of high-power radiation and the filler coating agent contains additional chemical cross-linking binding agents.</p> (57) Zusammenfassung <p>Verfahren zur Herstellung einer mehrschichtigen Lackierung, bei dem auf ein gegebenenfalls mit einem Grundierungs- und/oder weiteren Beschichtungsmitteln vorbeschichtetes Substrat ein Füllerbeschichtungsmittel aufgebracht und anschließend eine Deckbeschichtung aus einer farb- und/oder effektgebenden Basislackschicht und einer transparenten Klarlackschicht oder eine Deckbeschichtung aus einem pigmentierten Einsichtdecklack appliziert wird, bei dem als Füllerbeschichtungsmittel ein solches verwendet wird, das entweder ausschließlich durch radikalische und/oder kationische Polymerisation härtbare Bindemittel enthält, wobei diese Bindemittel mittels energiereicher Strahlung gehärtet werden, oder das durch radikalische und/oder kationische Polymerisation härtbare Bindemittel enthält, wobei diese Bindemittel mittels energiereicher Strahlung gehärtet werden und das zusätzlich chemisch vernetzende Bindemittel enthält.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauritanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Verfahren zur mehrschichtigen Lackierung von Substraten

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur mehrschichtigen Lackierung, insbesondere Reparaturlackierung von Substraten mit einer Füllerschicht und einer Decklackschicht, welches insbesondere Anwendung findet auf dem Gebiet der Fahrzeug- und Fahrzeugteilelackierung.

Mehrschichtige Fahrzeugreparaturlackierungen bestehen im allgemeinen aus einer auf gegebenenfalls vorbeschichtete Substrate aufgetragenen Füllerschicht und einer Deckbeschichtung aus einer farb- und/oder effektgebenden Basislackschicht und einer transparenten Klarlackschicht. Es kann sich jedoch auch um eine Deckbeschichtung aus einem pigmentierten Einschichtdecklack handeln.

Aus ökologischen Gründen ist man bestrebt, auch in der Fahrzeugreparaturlackierung die Lösemittlemission der Beschichtungsmittel zu reduzieren. So sind bereits für nahezu alle Lackschichten wäßrige oder sogenannte High-solid-Beschichtungsmittel entwickelt worden. Für den Füller- und Grundierungsbereich sind beispielsweise zweikomponentige Wasserlacke auf Basis von hydroxyfunktionellen Bindemitteln und Polyisocyanathärtern sowie auf Basis von Epoxid/Polyamin-Systemen bekannt. Die mit diesen Lacken erhaltenen Beschichtungen entsprechen jedoch in mehreren Punkten noch nicht dem Eigenschaftsniveau konventioneller lösemittelbasierender Füller bzw. Grundierungen. Beispielsweise ist bei den Wasserfüllern die Schleifbarkeit noch unzureichend, und es gibt Probleme, bei höheren Schichtdicken eine blasenfreie Applikation zu gewährleisten. Außerdem muß beim Einsatz von Wasserlacken generell eine verlängerte Trockenzeit in Kauf genommen werden, was die Effektivität beispielsweise in einer Lackierwerkstatt beeinträchtigt.

Es ist bereits bekannt, in der Fahrzeuglackierung mittels energiereicher Strahlung härtbare Beschichtungsmittel einzusetzen.

So beschreibt die US-A-4 668 529 ein mittels UV-Strahlung härthbares Einkomponenten (1K)-Füllerbeschichtungsmittel für die Reparaturlackierung. Als UV-härthbare Komponenten werden lediglich sogenannte Reaktivverdünner eingesetzt. Es handelt sich um Tripropylenglykoltetriacrylat und Trimethylpropantriacrylat. Zusätzlich ist ein physikalisch trocknendes Epoxidharz auf Basis eines Bisphenol A-Diglycidylethers enthalten.

In der EP-A-000 407 werden strahlenhärthbare Überzugsmittel beschrieben auf Basis eines mit Acrylsäure veresterten OH-funktionellen Polyesterharzes, einer Vinylverbindung, eines Photoinitiators und eines Polyisocyanates. In einem 1. Härtungsschritt erfolgt die Strahlenhärtung mittels UV-Licht und in einem 2. Härtungsschritt erhält der Überzug durch die OH/NCO-Vernetzung seine Endhärte. Der 2. Härtungsschritt kann bei 130 - 200°C oder über mehrere Tage bei Raumtemperatur erfolgen. Die Endhärte wird erst nach mehreren Tagen erreicht.

In der EP-A-247 563 werden mittels UV-Strahlung härthbare Klarlacke beschrieben auf Basis einer poly(meth)acryloylfunktionellen Verbindung, eines Polyolmono(meth)acrylates, eines Polyisocyanates, eines Lichtstabilisators und eines Photoinitiators. Ein Teil der strahlenhärthbaren Bindemittel enthält hier noch Hydroxyfunktionen, die mit dem vorhandenen Polyisocyanat reagieren können und eine zusätzliche Härtungsmöglichkeit bieten.

Die EP-A-540 884 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung einer Mehrschichtlackierung für die Kraftfahrzeugserienlackierung durch Auftrag einer Klarlackschicht auf eine getrocknete oder vernetzte Basislackschicht, wobei das Klarlackbeschichtungsmittel durch radikalische und/oder kationische Polymerisation härthbare Bindemittel enthält, und die Härtung mittels energiereicher Strahlung durchgeführt wird. Nach Bestrahlung der Klarlackschicht erfolgt der Einbrennprozeß, wobei Basislack und Klarlack gemeinsam bei z.B. 80 - 160°C eingebrannt werden.

Aufgabe der Erfindung war es, ein Verfahren zur Herstellung einer mehrschichtigen Lackierung, insbesondere Reparaturlackierung bereitzustellen, welches es ermöglicht,

umweltfreundliche Füllerbeschichtungsmittel auch in hohen Schichtdicken und mit hoher Pigmentierung problemlos zu applizieren. Die erhaltenen Beschichtungen sollen rasch und vollständig durchhärten und nach kurzer Trockenzeit gut schleifbar sein sowie sehr gute Zwischenschichthaftung, guten Decklackstand und zufriedenstellende Chemikalien-, Benzin- und Wasserfestigkeit gewährleisten.

Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung einer mehrschichtigen Lackierung, bei dem auf ein gegebenenfalls mit einem Grundierungs- und/oder weiteren Beschichtungsmitteln vorbeschichtetes Substrat ein Füllerbeschichtungsmittel aufgebracht und anschließend eine Deckbeschichtung aus einer farb- und/oder effektgebenden Basislackschicht und einer transparenten Klarlackschicht oder eine Deckbeschichtung aus einem pigmentierten Einschichtdecklack appliziert wird, dadurch gekennzeichnet, daß als Füllerbeschichtungsmittel ein solches verwendet wird, das entweder ausschließlich durch radikalische und/oder kationische Polymerisation härtbare Bindemittel enthält, wobei diese Bindemittel mittels energiereicher Strahlung gehärtet werden, oder das durch radikalische und/oder kationische Polymerisation härtbare Bindemittel enthält, wobei diese Bindemittel mittels energiereicher Strahlung gehärtet werden und das zusätzlich chemisch vernetzende Bindemittel enthält.

Es war überraschend und aus dem Stand der Technik nicht herleitbar, daß die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Mehrschichtlackierungen das gleiche, für eine Lackierung erforderliche, hohe Eigenschaftsniveau zeigen, wie es bisher mit den üblichen bewährten aber lösemittelbasierenden Lacken, insbesondere Reparaturlacken, erzielt wurde. Das betrifft insbesondere solche Eigenschaften wie Schleifbarkeit, Decklackstand, Wasser- und Chemikalienbeständigkeit. Außerdem wurde überraschend gefunden, daß der erfindungsgemäße Mehrschichtaufbau bezüglich Zwischenschichthaftung sowie rascher und vollständiger Durchhärtung auch in hohen Schichtdicken und bei hoher Pigmentierung einem üblichen Reparaturlackaufbau noch überlegen ist.

Bei den im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren Füllerbeschichtungsmitteln

handelt es sich um Beschichtungsmittel, die mittels energiereicher Strahlung über eine radikalische und/oder kationische Polymerisation vernetzen. Es kann sich dabei um festkörperreiche wäßrige oder lösemittelhaltige Systeme handeln, beispielsweise mit einem Festkörpergehalt von 50 bis 95 Gew.-% (bei wäßrigen wie auch konventionellen, lösemittelhaltigen Systemen). Die Systeme können jedoch auch als 100 %ige Beschichtungsmittel, die ohne Lösungsmittel und ohne Wasser appliziert werden können, vorliegen.

Als mittels energiereicher Strahlung härtbare Bindemittel können im erfindungsgemäßen Verfahren alle üblichen strahlenhärtbaren Bindemittel oder deren Mischungen eingesetzt werden, die dem Fachmann bekannt und in der Literatur beschrieben sind. Es handelt sich entweder um durch radikalische oder durch kationische Polymerisation vernetzbare Bindemittel. Bei ersteren entstehen durch Einwirkung von energiereicher Strahlung auf die Photoinitiatoren Radikale, die dann die Vernetzungsreaktion auslösen. Bei den kationisch härtenden Systemen werden durch die Bestrahlung aus Initiatoren Lewis-Säuren gebildet, die dann ihrerseits die Vernetzungsreaktion auslösen.

Bei den radikalisch härtenden Bindemitteln kann es sich z.B. um Prepolymere, wie Poly- oder Oligomere, die radikalisch polymerisierbare olefinische Doppelbindungen im Molekül aufweisen, handeln. Beispiele für Prepolymere oder Oligomere sind (meth)acrylfunktionelle (Meth)acrylcopolymere, Epoxidharz(meth)acrylate, Polyester(meth)acrylate, Polyether(meth)acrylate, Polyurethan(meth)acrylate,, Amino(meth)acrylate, Silikon(meth)acrylate, Melamin(meth)acrylate, ungesättigte Polyurethane oder ungesättigte Polyester. Die zahlenmittlere Molmasse (M_n) dieser Verbindungen liegt bevorzugt bei 200 bis 10000. Bevorzugt sind durchschnittlich 2-20 radikalisch polymerisierbare olefinische Doppelbindungen im Molekül enthalten. Bevorzugt werden jeweils aliphatische und/oder cycloaliphatische (Meth)acrylate eingesetzt. Besonders bevorzugt sind (cyclo)aliphatische Polyurethan(meth)acrylate, Polyester(meth)acrylate und Epoxy(meth)acrylate. Die Bindemittel können einzeln oder im Gemisch eingesetzt werden.

Die Prepolymere können in Kombination mit Reaktivverdünnern, d.h. reaktiven polymerisierbaren flüssigen Monomeren, vorliegen. Die Reaktivverdünner werden im allgemeinen in Mengen von 1 - 50 Gew.-%, bevorzugt 5 - 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von Prepolymer und Reaktivverdünner, eingesetzt. Die Reaktivverdünner können mono-, di- oder polyungesättigt sein. Beispiele für monounge-sättigte Reaktivverdünner sind: (Meth)acrylsäure und deren Ester, Maleinsäure und deren Halbester, Vinylacetat, Vinylether, substituierte Vinylharnstoffe, Styrol, Vinyltoluol. Beispiele für diungesättigte Reaktivverdünner sind: Di(meth)acrylate wie Alkylenglykol-di(meth)acrylat, Polyethylenglykol-di(meth)acrylat, 1,3-Butandiol-di(meth)acrylat, Vinyl(meth)acrylat, Allyl(meth)acrylat, Divinylbenzol, Dipropylenglykol-di(meth)acrylat, Hexandiol-di(meth)acrylat. Beispiele für polyungesättigte Reaktivverdünner sind: Glycerin-tri(meth)acrylat, Trimethylolpropan-tri(meth)acrylat, Pentaerythrit-tri(meth)acrylat, Pentaerythrit-tetra(meth)acrylat. Die Reaktivverdünner können einzeln oder im Gemisch eingesetzt werden. Bevorzugt werden als Reaktivverdünner Diacrylate wie z.B. Dipropylenglykoldiacrylat, Tripropylenglykoldiacrylat und/oder Hexandioldiacrylat eingesetzt.

Als Bindemittel für kationisch polymerisierbare Systeme können die üblichen dem Fachmann bekannten und in der Literatur beschriebenen Bindemittel eingesetzt werden. Es kann sich dabei beispielsweise um polyfunktionelle Epoxyoligomere, die mehr als zwei Epoxygruppen im Molekül enthalten, handeln. Es handelt sich beispielsweise um Polyalkylenglykoldiglycidylether, hydrierte Bisphenol-A-Glycidylether, Epoxyurethanharze, Glycerintriglycidylether, Diglycidylhexahydrophthalat, Diglycidylester von Dimersäuren, epoxidierte Derivate des (Methyl)cyclohexens, wie z.B. 3,4-Epoxycyclohexyl-methyl(3,4-epoxycyclohexan)carboxylat oder epoxidiertes Polybutadien. Das Zahlenmittel der Molmasse der Polyepoxidverbindungen liegt bevorzugt unter 10000. Es können auch Reaktivverdünner, wie z.B. Cyclohexenoxid, Butenoxid, Butandioldiglycidylether oder Hexandioldiglycidylether, eingesetzt werden.

Die unter Strahleneinwirkung härtenden Bindemittelsysteme enthalten

Photoinitiatoren. Geeignete Photoinitiatoren sind beispielsweise solche, die im Wellenlängenbereich von 190 bis 600 nm absorbieren.

Beispiele für Photoinitiatoren für radikalisch härtende Systeme sind Benzoin und -derivate, Acetophenon, und -derivate, wie z.B. 2,2-Diacetoxyacetophenon, Benzophenon und -derivate, Thioxanthon und -derivate, Anthrachinon, 1-Benzoylcyclohexanol, phosphororganische Verbindungen, wie z.B. Acylphosphinoxide. Die Photoinitiatoren werden beispielsweise in Mengen von 0,1 - 7 Gew.-%, bevorzugt 0,5 - 5 Gew.-% eingesetzt, bezogen auf die Summe von radikalisch polymerisierbaren Prepolymeren, Reaktivverdünnern und Photoinitiatoren. Die Photoinitiatoren können einzeln oder in Kombination eingesetzt werden. Außerdem können weitere synergistische Komponenten, z.B. tertiäre Amine, eingesetzt werden.

Photoinitiatoren für kationisch härtende Systeme sind Substanzen, die als Oniumsalze bekannt sind, welche unter Strahleneinwirkung photolytisch Lewis-Säuren freisetzen. Beispiele hierfür sind Diazoniumsalze, Sulfoniumsalze oder Jodoniumsalze. Bevorzugt sind Triarylsulfoniumsalze. Die Photoinitiatoren für kationisch härtende Systeme können in Mengen von 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Summe von kationisch polymerisierbaren Prepolymeren, Reaktivverdünnern und Initiatoren, einzeln oder als Gemische eingesetzt werden.

Zur Herstellung der mittels energiereicher Strahlung, beispielsweise gepulster Strahlung, härtbaren Füllerbeschichtungsmittel können verschiedene radikalisch härtende Systeme, verschiedene kationisch härtende Systeme oder radikalisch und kationisch härtende Systeme miteinander kombiniert werden. Bevorzugt werden radikalisch härtende Systeme eingesetzt. Bevorzugte radikalisch härtende Bindemittel sind Epoxid(meth)acrylate, Polyurethan(meth)acrylate, Polyester(meth)acrylate und (meth)acrylfunktionelle Poly(meth)acrylate. Besonders bevorzugt sind aromatische Epoxid(meth)acrylate. Die beispielhaft genannten mittels energiereicher Strahlung härtbaren Bindemittel sind im allgemeinen als Handelsprodukte erhältlich.

Erfindungsgemäß können die mittels energiereicher Strahlung härtbaren Füllerbeschichtungsmittel ausschließlich mittels energiereicher Strahlung härtbare Bindemittel enthalten, sie können jedoch auch neben den mittels energiereicher Strahlung härtbaren Bindemitteln noch andere chemisch vernetzende Bindemittel enthalten. Als chemisch vernetzende Bindemittel können beispielsweise beliebige zweikomponentige Bindemittelsysteme auf Basis einer hydroxyfunktionellen und einer isocyanatfunktionellen Komponente, einer hydroxyfunktionellen und einer Anhydridkomponente, einer Polyamin- und einer Epoxidkomponente oder einer Polyamin- und einer acryloylfunktionellen Komponente eingesetzt werden. Bei den zusätzlich einsetzbaren Bindemitteln kann es sich um solche auf wäßriger oder Lösemittelbasis handeln. Werden in den Füllerbeschichtungsmitteln neben den strahlenhärtenden Bindemitteln noch andere chemisch vernetzende Bindemittel eingesetzt, dann können bevorzugt solche auf Basis einer hydroxyfunktionellen und einer isocyanatfunktionellen Komponente oder einer Polyamin- und einer Epoxidkomponente eingesetzt werden. Der Anteil an chemisch vernetzenden Bindemitteln kann beispielsweise bis zu 50 Gew.-%, bezogen auf das UV-härtbare Bindemittel, betragen.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren Füllerbeschichtungsmittel können Füllstoffe und Pigmente enthalten. Es handelt sich dabei um die üblichen in der Lackindustrie einsetzbaren Füllstoffe und organischen oder anorganischen farbgebenden und/oder Korrosionsschutzpigmente. Beispiele für Pigmente sind Titandioxid, mikronisiertes Titandioxid, Eisenoxidpigmente, Ruß, Azopigmente, Zinkphosphat. Beispiele für Füllstoffe sind Siliciumdioxid, Aluminiumsilikat, Bariumsulfat und Talkum. Zur Verbesserung von Härte und Schleifbarkeit können vorteilhaft auch UV-härtbare Pigmente und/oder Füllstoffe eingesetzt werden. Es handelt sich hierbei um Pigmente und/oder Füllstoffe, die mit mittels UV-Strahlung härtbaren Verbindungen, z.B. mit acrylfunktionellen Silanen, gecoated sind und in den Strahlenhärtungsprozeß mit einbezogen werden.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren Füllerbeschichtungsmittel können lackübliche Additive enthalten. Bei den Additiven handelt es sich um die üblichen auf

dem Lacksektor einsetzbaren Additive. Beispiele für solche Additive sind Verlaufsmittel, z.B. auf der Basis von (Meth)acryl-Homopolymerisaten oder Silikonölen, Antikratermittel, Antischaummittel, Katalysatoren, Haftvermittler. Die Additive werden in üblichen, dem Fachmann geläufigen Mengen eingesetzt.

5

Die im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren Füller können lösemittelfrei formuliert werden. Ihr Festkörpergehalt beträgt dann 100 Gew.-%. Die Füller können jedoch auch geringe Mengen organische Lösemittel und/oder Wasser enthalten. Bei den Lösemitteln handelt es sich um übliche lacktechnische Lösemittel. Diese können aus der Herstellung der Bindemittel stammen oder werden separat zugegeben.

10

Beispiele für solche Lösemittel sind ein- oder mehrwertige Alkohole, z.B. Propanol, Butanol, Hexanol; Glykolether oder -ester, z.B. Butylglykol, Butyldiglykol, Diethylenglykoldialkylether, Dipropylenglykoldialkylether, Ethylglykolacetat, Butylglykolacetat, Butyldiglykolacetat, Ester, wie z.B. Butylacetat, Isobutylacetat, Amylacetat, Glykole, z.B. Ethylenglykol, Propylenglykol und deren Oligomere, Alkyl-Pyrrolidone, z.B. N-Methylpyrrolidon sowie Ketone, z.B. Methylethylketon, Aceton, Cyclohexanon; aromatische oder aliphatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Toluol, Xylol oder lineare oder verzweigte aliphatische C6-C12-Kohlenwasserstoffe.

15

20

Der Auftrag der Füllerschicht erfolgt im erfindungsgemäßen Verfahren auf ein gegebenenfalls vorbeschichtetes Substrat. Bevorzugte Substrate sind Metall- oder Kunststoffsubstrate. Die Füller können auf übliche Grundierungs- oder weitere Zwischenschichten, wie sie für die Mehrschichtlackierung auf dem

25

Kraftfahrzeugsektor verwendet werden, appliziert werden. Sie können auf eine im Rahmen der Fahrzeugreparaturlackierung bereits vorbeschichtete bzw. vorbehandelte Fahrzeugkarosse bzw. deren Teile aufgebracht werden, sie können jedoch auch auf Altlackierungen aufgebracht werden. Die Applikation kann nach den bekannten Methoden, bevorzugt mittels Spritzauftrag, erfolgen.

30

Die Füller können beispielsweise auf übliche lösemittel- oder wasserbasierende Spachtel, Grundierungen, Haftprimer oder weitere Zwischenschichten, wie sie für die Fahrzeugreparaturlackierung üblich sind, oder auf Altlackierungen, wie z.B. KTL-

Untergründe, aufgebracht werden. Die Untergründe bzw. Lackschichten, auf die die Füllerschicht aufgebracht wird, können dabei bereits ausgehärtet oder vorgetrocknet sein. Als für die Reparaturlackierung übliche Spachtel, Grundierungen oder Primer kommen beispielsweise solche in Frage auf Basis peroxidhärtender ungesättigter Polyester, säurehärtender Polyvinylbutyrale, physikalisch trocknender Bindemittel, z.B. Polyurethane oder Acrylate, sowie zweikomponentiger vernetzender Bindemittel, z.B. auf Basis einer Epoxid- und einer Polyaminkomponente oder Polyisocyanat- und einer Hydroxykomponente.

Nach Applikation des Füllers auf einen der vorstehend genannten Untergründe wird die Füllerschicht, gegebenenfalls nach einer kurzen Ablüftphase, energiereicher Strahlung, bevorzugt UV-Strahlung, ausgesetzt. Bevorzugt sind UV-Strahlungsquellen mit Emissionen im Wellenlängenbereich von 180 bis 420 nm, insbesondere von 200 bis 400 nm. Beispiele für derartige UV-Strahlungsquellen sind gegebenenfalls dotierte Quecksilberhochdruck-, mitteldruck- und niederdruckstrahler, Gasentladungsröhren, wie z.B. Xenonniedrdrucklampen, gepulste und ungepulste UV-Laser, UV-Punktstrahler, wie z.B. UV-emittierende Dioden und Schwarzlichtröhren. Bevorzugt erfolgt die Bestrahlung mit gepulster UV-Strahlung. Als Strahlungsquelle werden dann besonders bevorzugt sogenannte Hochenergieelektronen-Blitzeinrichtungen (kurz: UV-Blitzlampen) eingesetzt.

Bevorzugte UV-Blitzlampen emittieren Licht einer Wellenlänge von 200 bis 900 nm mit einem Maximum bei etwa 300 bis 500 nm. Die UV-Blitzlampen enthalten bevorzugt eine Mehrzahl von Blitzröhren, beispielsweise mit inertem Gas, wie Xenon, gefüllte Quarzröhren. Die UV-Blitzlampen sollen an der Oberfläche des zu härtenden Überzuges eine Beleuchtungsstärke von mindestens 10 Megalux, bevorzugt von 10 bis 80 Megalux pro Blitzentladung bewirken. Die Energie pro Blitzentladung soll bevorzugt 1 bis 10 kJoule betragen. Bei den UV-Blitzlampen handelt es sich bevorzugt um transportable Einrichtungen, die direkt vor einer auszubessernden Schadstelle positioniert werden können. Je nach den Gegebenheiten können ein oder mehrere UV-Blitzlampen eingesetzt werden. Einsetzbare UV-Blitzlampen sind

beispielsweise beschrieben in den WO-A-9411123 und in der EP-A-525 340. UV-Blitzlampen sind im Handel erhältlich.

Die Trocknung bzw. Härtung der Füllerschicht kann durch eine Mehrzahl
5 aufeinanderfolgender Blitzentladungen erfolgen. Bevorzugt werden 1 bis 40
aufeinanderfolgende Blitzentladungen ausgelöst. Der Abstand der UV-Blitzlampe zur
zu bestrahlenden Substratoberfläche kann dabei 5 - 50 cm, bevorzugt 10 - 25 cm,
besonders bevorzugt 15 - 20 cm betragen. Die Abschirmung der UV-Lampen zur
10 Vermeidung von Strahlungsaustritt kann dabei z.B. durch Verwendung eines
entsprechend ausgekleideten Schutzgehäuses um die transportable Lampeneinheit oder
mit Hilfe anderer, dem Fachmann bekannter Sicherheitsmaßnahmen, erfolgen.

Die Bestrahlungsdauer liegt insgesamt im Bereich weniger Sekunden, beispielsweise
15 im Bereich von 3 Millisekunden bis 400 Sekunden, bevorzugt von 4 - 160 Sekunden,
je nach Anzahl der gewählten Blitzentladungen. Die Blitze können beispielsweise ca.
alle 4 s ausgelöst werden. Die UV-Blitzlampen sind jederzeit sofort einsetzbereit, d.h.
sie bedürfen keiner Einbrennzeit und können zwischen zwei zeitlich etwas
auseinanderliegenden Härtungs- bzw. Bestrahlungsvorgängen ausgeschaltet bleiben,
20 ohne daß beim erneuten Bestrahlungsvorgang durch die Einbrennphase Zeiteinbußen
auftreten.

Ein besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt, darin, daß in einem
Arbeitsgang hohe Schichtdicken aufgebracht werden können (ohne Zwischenschleifen)
25 und daß auch bei hoher Pigmentierung der Füller, beispielsweise bei einer Pigment-
Volumenkonzentration (PVK) von 30 bis 45 % und mehr, Überzüge mit
Schichtdicken von beispielsweise 200 bis 400, bevorzugt 300 bis 400 μm aufgebracht
werden können, die schnell und vollständig durchhärten und gut schleifbar sind. Um
die rasche Durchhärtung auch bei hoher Pigmentierung zu gewährleisten kann so
30 vorgegangen werden, daß das Füllerbeschichtungsmittel in mehreren, bevorzugt zwei,
Spritzgängen appliziert wird und nach dem ersten Spritzgang bzw. nach jedem
weiteren Spritzgang, wenn insgesamt mehr als zwei Spritzgänge erfolgen, jeweils eine

Zwischenbestrahlung ausgelöst wird. So werden z.B. in einem 1. Spritzgang beispielsweise 100 bis 200 μm Schichtdicke aufgebracht. Mit z.B. 2 bis 5 Blitzen erfolgt eine Zwischenhärtung, anschließend wird in einem 2. Spritzgang eine weitere Schicht von z.B. 100 - 200 μm aufgebracht und es erfolgt mit der erforderlichen Anzahl von Blitzentladungen die vollständige Härtung.

Sind in den erfindungsgemäß einsetzbaren Füllerbeschichtungsmitteln neben den strahlenhärtbaren Bindemitteln weitere chemisch vernetzbare Bindemittel enthalten, so reichen die mittels der UV-Bestrahlung (UV-Blitzlampe) erzeugten Temperaturen auf der Beschichtung im allgemeinen aus, die zusätzlichen vernetzbaren Bindemittel zu härten. Ein separater Härtungsvorgang ist nicht erforderlich.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren Füllerbeschichtungsmittel können als Schleiffüller, Grundierfüller oder naß-in-naß-Füller formuliert bzw. eingesetzt werden.

Nach teilweiser oder vollständiger Härtung der Füllerschicht oder naß-in-naß wird im erfindungsgemäßen Verfahren auf die Füllerschicht eine Deckbeschichtung aus einer farb- und/oder effektgebenden Basislackschicht und einer transparenten Klarlackschicht oder eine Deckbeschichtung aus einem pigmentierten Einschichtdecklack aufgebracht.

Für die Basislack/Klarlack-Deckbeschichtung einsetzbare farb- und/oder effektgebende Basislacke sind alle in der Fahrzeuglackierung, insbesondere der Reparaturlackierung, üblichen und dem Fachmann bekannten lösemittel- oder wasserbasierenden Basislacke geeignet. Beispiele für lösemittelbasierende Basislacke sind solche auf Basis von Polyacrylat- und/oder Polyesterharzen, gegebenenfalls in Kombination mit Melaminharzen und Celluloseestern. Beispiele für Wasserbasislacke sind solche auf Basis physikalisch trocknender Polyurethan-, Polyurethan/harnstoff-, Polyester-, Polyesterurethan- und/oder Polyacrylatharze sowie deren Modifizierungen, wie z.B. acrylierter oder siliziummodifizierter Polyurethan- und/oder Polyesterharze. Weiterhin kommen Wasserbasislacke aus chemisch vernetzenden Bindemittelkomponenten, z.B. aus hydroxylgruppenhaltigen Bindemitteln und Polyisocyanatvernetzern, in Frage.

Die Härtung der Basislacksschicht kann bei Raumtemperatur oder forciert bei beispielsweise 40 - 80 °C erfolgen. Die Basislacksschicht kann jedoch auch naß-in-naß, gegebenenfalls nach einer kurzen Ablüftphase mit einem Klarlack überlackiert und dann gemeinsam mit dem Klarlack gehärtet werden.

5

Eine Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, als Basislack einen solchen einzusetzen, der mittels energiereicher Strahlung härtbare Bindemittel enthält. Bei den mittels energiereicher Strahlung härtbaren Bindemittel handelt es sich beispielsweise um die vorstehend bei der Beschreibung der Füllerbeschichtungsmittel bereits genannten Bindemittel. Bevorzugt werden im Basislack in diesem Fall jedoch aliphatische Polyurethan(meth)acrylate und/oder aliphatische (meth)acrylfunktionelle Poly(meth)arylate eingesetzt.

10

Eine Härtung kann dann, wie vorstehend für den Füller beschrieben, mit einer UV-Strahlungsquelle erfolgen. Dabei kann der Basislack naß-in-naß auf die Füllerschicht (naß-in-naß-Füller) aufgebracht werden und Füller- und Basislacksschicht werden gemeinsam in einem Arbeitsschritt der Strahlung ausgesetzt. Gegebenenfalls kann eine kurze Zwischenbestrahlung der Füllerschicht erfolgen. Es kann jedoch auch, insbesondere bei hohen Schichtdicken und hoher Pigmentierung des Füllers, zunächst die Füllerschicht vollständig mittels UV-Strahlung ausgehärtet werden (Schleiffüller), gegebenenfalls in mehreren Bestrahlungsschritten, und anschließend die separate Härtung der Basislacksschicht mit UV-Strahlung erfolgen.

15

20

Für die Basislack/Klarlack-Deckbeschichtung einsetzbare Klarlacke sind alle in der Fahrzeuglackierung, insbesondere der Reparaturlackierung üblichen und dem Fachmann bekannten lösemittel- oder wasserbasierenden Klarlacke geeignet. Beispiele hierfür sind lösemittelbasierende oder wäßrige Klarlacke auf Basis hydroxylgruppenhaltiger und/oder aminogruppenhaltiger Bindemittel und Polyisocyanatvernetzer sowie auf Basis aminogruppenhaltiger und acryloylgruppenhaltiger Bindemittel. Die Härtung der Klarlacksschicht kann bei Raumtemperatur oder forciert bei beispielsweise 40 - 80 °C erfolgen.

25

30

Eine weitere Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, einen Mehrschichtaufbau zu erstellen, der auf einem strahlenhärtbaren Füller, einem physikalisch trocknenden oder chemisch vernetzenden, nicht auf strahlenhärtbaren Bindemitteln basierenden, Basislack und einem Klarlack der mittels energiereicher Strahlung härtbare Bindemittel enthält, basiert. In diesem Fall kann der Basislack auf den vollständig ausgehärteten Füller aufgebracht werden und nach Härtung des Basislackes oder nach kurzer Zwischentrocknung des Basislackes, kann der strahlenhärtende Klarlack aufgebracht werden. Anschließend erfolgt die Bestrahlung mit UV-Strahlen. Der Klarlack kann in diesem Fall die üblichen strahlenhärtbaren Bindemittel enthalten, wie sie vorstehend bereits bei der Beschreibung der Füllerbeschichtungsmittel genannt wurden. Bevorzugt werden dabei aliphatische Polyurethan(meth)acrylate und/oder aliphatische acrylfunktionelle Poly(meth)acrylate eingesetzt.

Besonders bevorzugt werden in dieser Ausführungsform im Füller mittels energiereicher Strahlung härtbare Bindemittel auf Basis von aromatischen Epoxid(meth)acrylaten und im Klarlack mittels energiereicher Strahlung härtbare Bindemittel auf Basis von aliphatischen Polyurethan(meth)acrylaten und/oder aliphatischen (meth)acrylfunktionellen Poly(meth)acrylaten eingesetzt.

Es besteht weiterhin noch die Möglichkeit, auf die gehärtete oder zwischengehärtete Füllerschicht, oder auch naß-in-naß, einen üblichen lösemittel- oder wasserbasierenden pigmentierten Einschichtdecklack aufzubringen.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erhält man in kurzer Zeit Mehrschichtüberzüge mit großer Härte, hoher Kratzfestigkeit sowie sehr guter Chemikalien- und Wasserbeständigkeit. Die einzelnen Lackschichten zeigen eine sehr gute Zwischenschichthaftung, und Anlöserresistenz gegenüber darunter bzw. darüberliegenden Lackschichten. Auch sehr dicke Füllerschichten können in einem Spritzgang blasenfrei appliziert werden und trocknen rasch. Auch hoch pigmentierte Füller können in hohen Schichtdicken aufgebracht werden und zeigen eine rasche und vollständige Durchhärtung. Die Füllerbeschichtungen sind nach kurzer Trockenzeit gut schleifbar. Sie zeigen einen sehr guten Decklackstand.

Die Überzüge entsprechen ansonsten den Anforderungen an einen Lackaufbau, z.B. einen Reparaturlackaufbau, auf dem Gebiet der Fahrzeuglackierung, wobei die

Trocknung bzw. Härtung der Überzüge im Vergleich zu in üblicher Weise getrockneten bzw. gehärteten Lackaufbauten in sehr verkürzter Zeit erfolgen kann.

- 5 Das erfindungsgemäße Verfahren kann vorteilhaft eingesetzt werden in der Fahrzeugreparaturlackierung, insbesondere zur Reparaturlackierung von Fahrzeugteilen, kleineren Schadstellen und zum Spotrepair.

Die Erfindung soll an Hand des folgenden Beispiels erläutert werden.

10 **Beispiel**

Herstellung eines Füllers

Folgende Komponenten wurden miteinander vermischt und mittels Schnellrührer einige Minuten dispergiert (alle Angaben beziehen sich auf das Gewicht):

- 15 131 Teile eines handelsüblichen aromatischen Epoxyacrylates
56 Teile Hexandioldiacrylat
9 Teile eines handelsüblichen Haftvermittlers
127 Teile handelsüblicher Schwerspat
126 Teile handelsübliches Kaolin
20 6,1 Teile einer Mischung handelsüblicher Photoinitiatoren (Arylphosphinoxid- und Acetophenonderivat)
113 Teile Butylacetat

Erstellung eines Mehrschichtaufbaus

- 25 Der vorstehend hergestellte Füller wird auf KTL-beschichtete Bleche aufgebracht. In einem Arbeitsgang wird eine Füllerschicht in einer resultierenden Trockenfilmschichtdicke von etwa 300 μm aufgebracht und nach kurzem Ablüften bei Raumtemperatur wird die Füllerschicht der Bestrahlung durch eine UV-Blitzlampe (3500 Ws) ausgesetzt. Es wird mit 30 Blitzen (etwa 120 s) bestrahlt.
30 Anschließend wird der Füller geschliffen und ein lösemittelbasierender üblicher pigmentierter 2K-Decklack auf Basis Acrylat/Polyisocyanat überlackiert.

Ergebnisse der lacktechnischen Untersuchungen

	Eigenschaft	erfindungsgemäßer Mehrschichtaufbau	Vergleichs- Mehrschichtaufbau (1)
5			
	Feucht/Warm-Test (2) (3)	0/0	
	Haftung (4)	0-1	
	Haftung (4) nach		
10	Feucht/Warm-Test (2)	0-1	
	Schleifbarkeit des Füllers	i.O.	i.O.
	Decklackstand	i.O.	i.O.
15			
	(1) Zum Vergleich wurde in dem oben beschriebenen Reparaturlackaufbau der UV-Füller durch einen üblichen lösemittelbasierenden 2K-Polyurethan-Füller ersetzt.		
20	(2) Feucht/Warm-Test nach DIN 50017		
	(3) Beurteilung der Blasenbildung nach DIN 53209		
	(4) Gitterschnitt in Anlehnung an DIN 53151		
25	i.O. : in Ordnung		
	Die Ergebnisse zeigen, daß der erfindungsgemäße Mehrschichtaufbau bezüglich Schleifbarkeit und Decklackstand dem guten Niveau eines üblichen Reparaturlackaufbaus mit einem		
30	lösemittelbasierenden 2K-Füller entspricht. Bei vergleichbaren hohen Füllerschichtdicken von beispielsweise 300 µm und ohne Zwischenschleifen ist der erfindungsgemäße Mehrschichtaufbau bezüglich der Haftung auf verschiedenen Untergründen einem üblichen Reparaturlackaufbau mit lösemittelbasierendem 2K-Füller sogar deutlich überlegen.		

5 Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer mehrschichtigen Lackierung, bei dem auf ein
gegebenenfalls mit einem Grundierungs- und/oder weiteren Beschichtungsmitteln
vorbeschichtetes Substrat ein Füllerbeschichtungsmittel aufgebracht und
10 anschließend eine Deckbeschichtung aus einer farb- und/oder effektgebenden
Basislackschicht und einer transparenten Klarlackschicht oder eine
Deckbeschichtung aus einem pigmentierten Einschichtdecklack appliziert wird,
dadurch gekennzeichnet, daß als Füllerbeschichtungsmittel ein solches verwendet
wird, das entweder
15 a) ausschließlich durch radikalische und/oder kationische Polymerisation härtbare
Bindemittel enthält, oder das
b) durch radikalische und/oder kationische Polymerisation härtbare Bindemittel
20 ausschließlich zusammen mit chemisch vernetzenden Bindemitteln enthält, wobei
mittels energiereicher Strahlung gehärtet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Härtung mittels
25 gepulster UV-Strahlung erfolgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als durch
radikalische Polymerisation härtbare Bindemittel aromatische
Epoxidharz(meth)acrylate verwendet werden.
- 30 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß für
die Herstellung der Basislackschicht ein durch UV-Strahlung härtpbarer Lack
verwendet wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Basislack ein üblicher chemisch vernetzender und/oder physikalisch trocknender Basislack und als Klarlack ein durch UV-Strahlung härtbarer Klarlack verwendet werden.

5

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Füllerschicht in einem Arbeitsgang in Schichtdicken von bis zu 400 μm aufgebracht wird.

10

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es zur Reparaturlackierung von Substraten durchgeführt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß es zur Reparaturlackierung von Kraftfahrzeugkarossen oder deren Teilen durchgeführt wird.

15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/07082

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 B05D7/00 B05D3/06 B05D5/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 B05D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 2 210 291 A (KANSAI PAINT CO LTD) 7 June 1989 see the whole document	1,7,8
X	DE 195 10 363 C (HERBERTS GMBH) 17 October 1996 see the whole document	1
X	GB 2 262 055 A (TUDOR HART GEORGE HENRY) 9 June 1993 see the whole document	1
P,X	EP 0 849 004 A (ROHM & HAAS) 24 June 1998 see the whole document	1
P,A	DE 196 35 447 C (HERBERTS GMBH) 20 November 1997 see the whole document	2,7,8
-/--		



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"8" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 March 1999

Date of mailing of the international search report

31/03/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Brothier, J-A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No
PCT/EP 98/07082

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 202 803 A (COMMW OF AUSTRALIA) 26 November 1986 see the whole document -----	2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/07082

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 2210291 A	07-06-1989	JP 1835483 C	11-04-1994
		JP 2056278 A	26-02-1990
		JP 1315375 A	20-12-1989
		JP 1984123 C	25-10-1995
		JP 6096140 B	30-11-1994
		CA 1312506 A	12-01-1993
		DE 3833225 A	13-04-1989
		US 4960611 A	02-10-1990
DE 19510363 C	17-10-1996	NONE	
GB 2262055 A	09-06-1993	NONE	
EP 0849004 A	24-06-1998	AU 4530697 A	25-06-1998
		CA 2225027 A	19-06-1998
		JP 10192781 A	28-07-1998
DE 19635447 C	20-11-1997	AU 3527897 A	05-03-1998
		CA 2214281 A	28-02-1998
		EP 0826431 A	04-03-1998
		JP 10085660 A	07-04-1998
EP 0202803 A	26-11-1986	AU 581981 B	09-03-1989
		AU 5682286 A	20-11-1989
		BR 8602287 A	21-01-1987
		CN 1009346 B	29-08-1990
		DK 222286 A	15-11-1986
		JP 62163775 A	20-07-1987

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int: Nationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/07082

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 B05D7/00 B05D3/06 B05D5/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 B05D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	GB 2 210 291 A (KANSAI PAINT CO LTD) 7. Juni 1989 siehe das ganze Dokument	1,7,8
X	DE 195 10 363 C (HERBERTS GMBH) 17. Oktober 1996 siehe das ganze Dokument	1
X	GB 2 262 055 A (TUDOR HART GEORGE HENRY) 9. Juni 1993 siehe das ganze Dokument	1
P,X	EP 0 849 004 A (ROHM & HAAS) 24. Juni 1998 siehe das ganze Dokument	1
P,A	DE 196 35 447 C (HERBERTS GMBH) 20. November 1997 siehe das ganze Dokument	2,7,8
-/-		

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

24. März 1999

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

31/03/1999

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Brothier, J-A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/07082

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 202 803 A (COMMW OF AUSTRALIA) 26. November 1986 siehe das ganze Dokument -----	2

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/07082

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB 2210291 A	07-06-1989	JP 1835483 C	11-04-1994
		JP 2056278 A	26-02-1990
		JP 1315375 A	20-12-1989
		JP 1984123 C	25-10-1995
		JP 6096140 B	30-11-1994
		CA 1312506 A	12-01-1993
		DE 3833225 A	13-04-1989
		US 4960611 A	02-10-1990
DE 19510363 C	17-10-1996	KEINE	
GB 2262055 A	09-06-1993	KEINE	
EP 0849004 A	24-06-1998	AU 4530697 A	25-06-1998
		CA 2225027 A	19-06-1998
		JP 10192781 A	28-07-1998
DE 19635447 C	20-11-1997	AU 3527897 A	05-03-1998
		CA 2214281 A	28-02-1998
		EP 0826431 A	04-03-1998
		JP 10085660 A	07-04-1998
EP 0202803 A	26-11-1986	AU 581981 B	09-03-1989
		AU 5682286 A	20-11-1989
		BR 8602287 A	21-01-1987
		CN 1009346 B	29-08-1990
		DK 222286 A	15-11-1986
		JP 62163775 A	20-07-1987